

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-151821

(43) 公開日 平成5年(1993)6月18日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| H 0 1 B 1/22              | A     | 7244-5G |     |        |
| C 0 8 K 3/08              | N K U | 7167-4J |     |        |
| 7/00                      | N L D | 7167-4J |     |        |
| C 0 8 L 63/00             |       | 8830-4J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-314362

(22) 出願日 平成3年(1991)11月28日

(71) 出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 岡本 朋己

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 伊藤 順一

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化性導電組成物

(57) 【要約】

【目的】 硬化時にクラックの発生がなく、良好な導電性を有する硬化体を得ることができる硬化性導電組成物である。

【構成】 硬化性高分子結合剤100容量部に対して、

(a) 粒子径1~50 $\mu$ mの樹枝状銅粉70~95容量部、(b) 長径10~100 $\mu$ m、偏平率5~1000のフレーク状銅粉及び/又は直径0.5~5 $\mu$ m、長さ50~5000 $\mu$ mの繊維状銅粉5~30容量部の組成の銅粉混合物150~2500容量部を配合した硬化性導電組成物である。

BEST AVAILABLE COPY

【0014】また本発明に用いられる繊維状銅粉は、直径0.5~5 $\mu$ m、好ましくは1~3 $\mu$ m、長さ50~5000 $\mu$ m、好ましくは500~2000 $\mu$ mのものが用いられる。該繊維状銅粉の直径が0.5 $\mu$ mより小さい場合、繊維軸方向の強度が弱く、硬化時に充分なクラック抑制効果が得られない。また、繊維状銅粉の長さが50 $\mu$ mより短い場合にも、硬化性導電組成物の硬化時におけるクラックの発生に対し抑制効果がみられない。一方、繊維状銅粉の直径が5 $\mu$ mを越える場合、または、長さが5000 $\mu$ mを越える場合は、硬化性導電組成物中での分散性が低下するばかりでなく、他の銅粉の分散をも阻害するため、良好な導電性を有する硬化体が得られない。

【0015】本発明の硬化性導電組成物において、銅粉混合物は、樹枝状銅粉70~95容量部に対し、フレーク状銅粉及び/または繊維状銅粉5~30容量部を配合してなる。樹枝状銅粉が70容量部より少ない場合は、硬化時の銅粉相互の接触が不十分となり、導電性が低下する。また、樹枝状銅粉が95容量部を越えると、フレーク状銅粉及び/または繊維状銅粉の絶対量が不足するため、硬化性導電組成物の硬化時におけるクラック抑制効果が不十分となる。上記銅粉の割合のうち、特に、樹枝状銅粉75~90容量部に対し、フレーク状銅粉及び/または繊維状銅粉25~10容量部となる割合が本発明の効果を十分に発揮することができ好ましい。

【0016】本発明において、銅粉混合物の成分であるフレーク状銅粉と繊維状銅粉は、それぞれ単独または組み合わせで用いることができるが、フレーク状銅粉を主とする方が、得られる硬化体の導電性の発現及び硬化時のクラックの発生防止に対してより効果的である。かかるフレーク状銅粉の好ましい割合は、フレーク状銅粉と繊維状銅粉の合計量に対して、フレーク状銅粉の割合が、60~100容量%、特に70~100容量%である。

【0017】本発明に用いられる銅粉は、必要に応じて、公知の表面処理、例えば、酸化層の除去、酸化防止、分散性の向上などの目的で行われる各種の表面処理、例えば、飽和・不飽和脂肪酸による洗浄、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の各種のカップリング剤による処理、イミダゾール誘導体等による防錆処理等を施した後、硬化性高分子結合剤と混合される。

【0018】本発明において、硬化性高分子結合剤は、硬化により収縮する樹脂組成が特に制限なく使用される。代表的なものを例示すれば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化樹脂、ナイロン系、不飽和ポリエステル系、(メタ)アクリレート系等の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物と種々の光架橋剤からなる感光性組成物、ポリケイ皮酸ビニル、ケイ皮酸エステルを側鎖に持つ樹脂等の感光性樹脂、アクリレート系等の電子線硬化樹脂などが挙げ

られる。

【0019】本発明において、上記硬化性高分子結合剤のうち、特に、エポキシ樹脂が好適である。かかるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ノボラック型、レゾール型、芳香族・脂肪族型等のグリシジルエーテル系、環状脂肪族系、グリシジルエステル系、グリシジリアミン系、複素環式エポキシ系等が用いられ、これらの各種エポキシ樹脂は、単独、または2種類以上を混合して用いることができる。また、その硬化剤としては、アミン系、酸無水物系、或いはポリアミド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、イミダゾール類、ジシアングリアミド、その他、一般的に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が使用できる。

【0020】硬化性高分子結合剤としてエポキシ樹脂を用いた場合には、回路基板材料、銅箔、絶縁樹脂等との密着性、耐熱性、絶縁特性等に優れた硬化性導電組成物が得られる。さらに、エポキシ樹脂を硬化性高分子結合剤に用いた硬化性導電組成物は、硬化時に副生成物がないため、比較的厚い硬化体層を形成する場合や、スルーホール形成用孔に充填して表裏の導通を得るような用途に用いる場合には、硬化に伴うボイド発生が少ないため特に好適である。

【0021】本発明の硬化性導電組成物は、これら硬化性高分子結合剤100容量部に対し、上記した銅粉混合物150~2500容量部好ましくは、180~500容量部を配合してなる。銅粉混合物が150容量部より少ない場合は、銅粉の絶対量が不足して良好な導電性が得られない。また銅粉混合物が2500容量部を越えると、バインダーとしての硬化性高分子結合剤の絶対量が不足するため混練が困難となり、作業性が著しく低下すると共に、得られる硬化体の実用的な強度が得られない。

【0022】本発明の硬化性導電組成物は、必要に応じて、適当な有機溶剤を用いて粘度を調節してもよい。一般に、硬化性導電組成物の粘度は、200~450ポイズ(ps)とすることが好ましい。上記粘度調節に使用する有機溶剤は、公知のものが特に制限なく使用される。例えば、トルエン、キシレン系の芳香族炭化水素類；イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類が挙げられる。有機溶剤はバインダーの種類等に応じて単独、あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0023】本発明の硬化性導電組成物には、上記の各成分の他に、さらに必要に応じて防錆剤、消泡剤、チキソトロピー化剤、レベリング剤、滑剤、還元剤等の公知の添加剤を配合しても良い。

【0024】本発明の硬化性導電組成物の製造方法は特

【表1】

表A-1 実施例における銅粉組成

| 実施例 No.                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6     | 7    | 8    | 9    | 10   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 銅粉状                        | 2.0  | 10.0 | 45.0 |      |      |       | 10.0 |      |      |      |
| みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.68 | 1.97 | 1.79 |      |      |       | 1.97 |      |      |      |
| アレーク状                      |      | 23.8 |      | 12.0 | 83.2 | 22.4  | 21.9 |      | -    |      |
| 長径 (μm)                    |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |
| 短径 (μm)                    |      | 15.9 |      | 9.2  | 33.3 | 12.4  | 21.9 |      | -    |      |
| 扁平率 (長径/厚み)                |      | 200  |      | 198  | 221  | 8     | 950  |      | -    |      |
| みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) |      | 0.74 |      | 0.81 | 0.87 | 1.18  | 0.82 |      | -    |      |
| 繊維状                        |      |      |      | -    |      |       |      | 0.5  | 2.1  | 4.8  |
| 長さ (μm)                    |      |      |      | -    |      |       |      | 800  | 1200 | 1800 |
| みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) |      |      |      | -    |      |       |      | 0.63 | 1.12 | 1.47 |
| 樹状状/アレーク状/繊維状<br>(体積比)     |      |      |      |      |      | 90/10 |      |      |      |      |
| フレーク状/繊維状<br>(体積比)         |      |      |      |      |      | 100/0 |      |      |      |      |

表B-1 比較例における銅粉組成

| 比較例 No.               |                            | 1     | 2     | 3     | 4    | 5    | 6     | 7    | 8    |
|-----------------------|----------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| 樹枝状A                  | 平均粒径 (μm)                  | 10.0  |       | 0.5   | 80.0 | 10.0 |       |      |      |
|                       | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.97  |       | 1.65  | 2.03 | 1.97 |       |      |      |
| 樹枝状B                  | 平均粒径 (μm)                  | 22.6  |       | -     |      |      |       |      |      |
|                       | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.84  |       | -     |      |      |       |      |      |
| フレイク状                 | 長径 (μm)                    | -     |       | 23.8  |      | 7.6  | 152.0 | 26.2 | 22.5 |
|                       | 短径 (μm)                    | -     |       | 15.9  |      | 7.6  | 86.0  | 12.5 | 20.5 |
|                       | 偏平率 (長径/厚み)                | -     |       | 200   |      | 196  | 237   | 3    | 1240 |
|                       | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | -     |       | 0.74  |      | 0.98 | 0.95  | 1.14 | 0.64 |
| 繊維状                   | 直径 (μm)                    | -     |       |       |      |      |       |      |      |
|                       | 長さ (μm)                    | -     |       |       |      |      |       |      |      |
|                       | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | -     |       |       |      |      |       |      |      |
| 樹枝状A／樹枝状B or<br>（体積比） |                            | 100/0 | 80/20 | 90/10 |      |      |       |      |      |

[0038]

[表4]

表B-2 比較例における銅粉組成

| 比較例 No.                             |                            | 9     | 10   | 11   | 12   | 13    | 14    | 15    | 16   |
|-------------------------------------|----------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 樹枝状<br>A                            | 平均粒径 (μm)                  | 10.0  |      |      |      |       |       | 8.7   | 9.6  |
|                                     | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 1.97  |      |      |      |       |       | 2.15  | 0.86 |
| 樹枝状<br>B                            | 平均粒径 (μm)                  | -     |      |      |      |       |       |       |      |
|                                     | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | -     |      |      |      |       |       |       |      |
| フレイク状                               | 長径 (μm)                    | -     |      |      |      | 23.8  |       | 35.0  |      |
|                                     | 短径 (μm)                    | -     |      |      |      | 15.9  |       | 29.0  |      |
|                                     | 偏平率 (長径/厚み)                | -     |      |      |      | 200   |       | 760   |      |
|                                     | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | -     |      |      |      | 0.74  |       | 0.67  |      |
| 繊維状                                 | 直径 (μm)                    | 0.2   | 8-2  | 2.1  | 2.1  | -     |       |       |      |
|                                     | 長さ (μm)                    | 1000  | 890  | 15.0 | 7500 | -     |       |       |      |
|                                     | みかけ密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.66  | 0.97 | 1.02 | 1.18 | -     |       |       |      |
| 樹枝状A／樹枝状B or<br>フレイク or 繊維<br>(体積比) |                            | 90/10 |      |      |      | 65/35 | 98/ 2 | 90/10 |      |

[0039]

[表5]

BEST AVAILABLE COPY

表D-2 比較例の評価結果

| 比較例 No.         | 9             | 10            | 11            | 12            | 13            | 14            | 15     | 16         |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|------------|
| TH抵抗<br>(mΩ/穴)  | 21.2<br>±48.3 | 1120<br>±1250 | 24.8<br>±32.5 | 1450<br>±1060 | 635.5<br>±853 | 21.1<br>±33.5 | 380000 | (混線<br>不可) |
| クラック<br>(ヶ/64穴) | 9             | 22            | 7             | 16            | 2             | 10            | 3      | -          |
| ホットオイル<br>結果    | ×             | ×             | ×             | ×             | △             | △             | ×      | -          |

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**